PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-261428

(43) Date of publication of application: 26.09.2001

(51)Int.CI.

CO4B 35/00 BO1J 35/02

B01J 35/04

(21)Application number : 2000-070250

(71)Applicant: NGK INSULATORS LTD

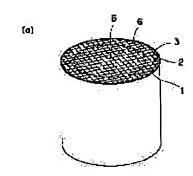
(22)Date of filing: 14.03.2000

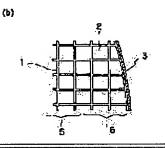
(72)Inventor: IKEJIMA KOICHI

(54) CERAMIC HONEYCOMB STRUCTURAL BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a ceramic honeycomb structural body which has a reinforced outer peripheral wall part, which does not disturb gas flow in the outer peripheral partition wall of the honeycomb structural body and which is advantageously improved in thermal shock strength. SOLUTION: The ceramic structural body has many through holes surrounded with partition walls 1, the coefficient of the thermal expansion of the outer peripheral wall part 3 in the ceramic structural body is large than that of an inner partition wall part 5 in the diameter direction in the ceramic honeycomb structural body and the ceramic structural body is in a state that stress is applied from the outer peripheral wall part 3 to the inner partition part 5.





LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

http://www19.ipdl.ncipi.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAAUBaqBtDA413261428P1.htm

4/27/2005



JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The ceramic honeycomb structure object which is a ceramic honeycomb structure object which has many through tubes surrounded by the septum, and is characterized by considering as the condition that the coefficient of thermal expansion of the periphery wall in this ceramic honeycomb structure object was larger than the coefficient of thermal expansion of the direction of a path of the inside septum section in this ceramic honeycomb structure object, and stress was applied to the inside septum section from this periphery wall

[Claim 2] The ceramic honeycomb structure object according to claim 1 whose ingredient of the periphery wall of this ceramic honeycomb structure object is the same ingredient as this ceramic honeycomb structure object, or a different ingredient.

[Claim 3] The ceramic honeycomb structure object according to claim 1 characterized by for the thickness of the septum of this ceramic honeycomb structure object being less than 0.1mm, and the number of cels being 62 or more pieces/square centimeter.

[Claim 4] The ceramic honeycomb structure object according to claim 1 with which the periphery wall of this ceramic honeycomb structure object is characterized by being thicker than the inside septum section. [Claim 5] The ceramic honeycomb structure object according to claim 1 characterized by the numerical aperture of this ceramic honeycomb structure object being 86% or more.

[Claim 6] The ceramic honeycomb structure object according to claim 1 characterized by the bulk density of this ceramic honeycomb structure object being three or less 0.26 g/cm.

[Translation done.]



JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention] [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the ceramic honeycomb structure object which was applied to the ceramic honeycomb structure object by which periphery processing was carried out, carried out reinforcement processing of the periphery wall of a ceramic honeycomb structure object in more detail, and did not check the flow of the gas of this honeycomb structure outside-of-the-body periphery septum, and raised the thermal shock reinforcement advantageously.

[Description of the Prior Art] Since it is lightweight and passage resistance of gas is small, the ceramic honeycomb structure object is widely used as a base of the catalyst for motor exhaust purification. the configuration of a cel -- the object for shaping -- the cordierite quality of the material to which heat-resistant impact strength becomes [the height of a mechanical strength to a square cel] high about the quality of the material in the ease of carrying out of manufacture of a mouthpiece since the coefficient of thermal expansion is small -- moreover, generally about the shaping approach, the extrusion-molding approach which can be mass-produced is used. In recent years, high performance-ization of a catalyst is desired from the need for the improvement in the purification engine performance of motor exhaust, and manufacture of the ceramic honeycomb structure object which has a light weight and high surface area is desired. [0003] However, generally 0.1mm or less and the number of cels have the thickness of a septum difficult for 62 or more pieces/square centimeter or a numerical aperture manufacturing [86% or more or bulk density] the ceramic honeycomb structure object which is three or less 0.26 g/cm, the septum near a periphery will break easily. Therefore, it has the trouble that the practicality and endurance as components for motor exhaust purification are lost.

[0004] In JP,57-99340,A, the ceramic honeycomb structure object which enlarged the coefficient of thermal expansion one by one toward the lateral surface from the core is indicated. However, when the coefficient of thermal expansion of the inside septum section is enlarged, there is a difficulty of being destroyed also by the weak thermal shock.

[0005] Moreover, in JP,57-99340,A, the approach of applying ceramic ingredients including a silica or an alumina to the septum of a ceramic honeycomb structure object is indicated. However, since many ingredients which raise a coefficient of thermal expansion to a periphery section septum are applied according to this approach, the bore of a cel becomes small and pressure loss also increases a periphery section septum. Therefore, while the flow of the gas of a periphery section septum decreases very much, it becomes impossible to use the whole catalyst effectively, and there is a trouble that the purification engine performance also falls.

[0006] In addition, the technique of using gamma-alumina with a large specific surface area as a water solution first, supporting on a ceramic honeycomb structure object as an approach of supporting a catalyst on a ceramic honeycomb structure object, and supporting a precious metal catalyst on it is common. If the ceramic ingredient like a silica or an alumina which raises a coefficient of thermal expansion is applied on the septum at this time, water absorption will fall, so that there is much that coverage, gamma-alumina cannot be supported on a ceramic honeycomb structure object to homogeneity, namely, the problem that it cannot distribute to homogeneity will produce a catalyst.

[0007] Furthermore, in JP,56-129044,A, the coefficient of thermal expansion of the inside septum section is large, and the ceramic honeycomb structure object with a small covering thermal expansion of a periphery section septum is indicated. however, current -- the cordierite honeycomb structure object widely put in



practical use for motor exhaust purification is carrying out orientation of the raw raw material by extrusion molding, makes small the coefficient of thermal expansion as the structure, and is manufacturing it using the technique which raises thermal shock reinforcement. Therefore, the ceramic ingredient with a coefficient of thermal expansion smaller than the cordierite produced through extrusion molding is a technique inapplicable to the honeycomb structure object which there is not and uses cordierite as the main raw

[0008]

material at least.

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The place which this invention is made in view of the trouble which such a conventional technique has, and is made into the purpose is to offer the ceramic honeycomb structure object which carried out reinforcement processing of the periphery wall of a ceramic honeycomb structure object, and did not check the flow of the gas of this honeycomb structure outside-of-the-body periphery septum section, and raised the thermal shock reinforcement advantageously. [0009]

[Means for Solving the Problem] That is, according to this invention, the ceramic honeycomb structure object characterized by being the ceramic honeycomb structure object which has many through tubes surrounded by the septum, and considering as the condition that the coefficient of thermal expansion of the periphery wall in this ceramic honeycomb structure object was larger than the coefficient of thermal expansion of the direction of a path of the inside septum section in this ceramic honeycomb structure object, and stress was applied to the inside septum section from this periphery wall is offered.

[0010] In this invention, it is desirable that the ingredient of the periphery wall of this ceramic honeycomb structure object is the same ingredient as this ceramic honeycomb structure object or a different ingredient. [0011] In this invention, it is desirable that the thickness of the septum of this ceramic honeycomb structure object is less than 0.1 mm, and the number of cels is 62 or more pieces/square centimeter.

[0012] In this invention, it is desirable that the periphery wall of this ceramic honeycomb structure object is thicker than the inside septum section.

[0013] Moreover, in this invention, it is desirable that the numerical aperture of this ceramic honeycomb structure object is 86% or more.

[0014] Moreover, in this invention, it is desirable that the bulk density of this ceramic honeycomb structure object is three or less 0.26 g/cm.

[0015]

[Embodiment of the Invention] Although this invention is hereafter explained in detail based on the operation gestalt shown in a drawing, this invention is not limited to these operation gestalten.
[0016] The schematic diagram with which <u>drawing 1</u> explains one example of the ceramic honeycomb structure object which carried out reinforcement processing of the periphery wall in this invention, and <u>drawing 2</u> are the schematic diagrams explaining one example of the ceramic honeycomb structure object which carried out reinforcement processing of the periphery wall after grinding removal in this invention, and (a) is a whole perspective view and the enlarged drawing of the periphery wall circumference with which reinforcement processing of the (b) was carried out respectively.

[0017] As shown in <u>drawing 1</u> (a) and (b), in this invention, are the ceramic honeycomb structure object which has many through tubes (cel 2) surrounded by the septum 1, and it is made for the coefficient of thermal expansion of the periphery wall 3 to become larger than the coefficient of thermal expansion of the direction of a path of the inside septum section 5 of a ceramic honeycomb structure object, and is considering as the condition of having applied stress to the inside septum section 5 from this periphery wall 3.

[0018] After such a ceramic honeycomb structure object of a configuration prepares the ceramic honeycomb structure object which has first many through tubes (cel 2) surrounded by the septum 1, if it calcinates in the periphery section of this ceramic honeycomb structure object, it will apply by making the raw raw material used as cordierite into the shape of a slurry, and will form the periphery wall 3. Subsequently, by calcinating, it is made for the coefficient of thermal expansion of the periphery wall 3 of a ceramic honeycomb structure object to become larger than the coefficient of thermal expansion of the direction of a path of the inside septum section 5 of this ceramic honeycomb structure object, and can consider as the condition of having applied stress to the inside septum section 5 from the periphery wall 3. [0019] Moreover, as shown in drawing 2 (a) and (b), after carrying out grinding of the periphery septum section 6 of a ceramic honeycomb structure object which has the cel 2 divided by the septum 1 and removing it, By calcinating after spreading so that the raw raw material which will serve as cordierite if it

calcinates may be made into the shape of a slurry and the periphery wall 3 may be formed It is made for the



coefficient of thermal expansion of the periphery wall 3 of a ceramic honeycomb structure object to become larger than the coefficient of thermal expansion of the direction of a path of the inside septum section 5 of this ceramic honeycomb structure object, and can consider as the condition of having applied stress to the inside septum section 5 from the periphery wall 3.

[0020] Hereafter, the basic principle of this invention and an operation are explained. If the raw raw material of cordierite which is a common raw material of a honeycomb structure object is extruded and it fabricates on a honeycomb structure object, in case the kaolin which is a 6 corner-guard-like crystal passes a slit with narrow width of face, orientation of it will be carried out along the field of a septum 1. In a subsequent baking process, a hexagonal prism-like cordierite crystal is generated by the right angle to a kaolin crystal. Since the coefficient of thermal expansion of a cordierite crystal changes with directions, the direction of a path is +2.9x10-6/degree C and the die-length direction is -1.1x10-6/degree C, As for the coefficient of thermal expansion of extrusion molding and the calcinated honeycomb structure object, the septum thickness direction becomes +2.9x10-6/degree C to the value (in fact about 0.6x10-6/degree C) by which +2.9 and -1.1 were compounded for the direction of a through tube, and the direction of a path about a raw material

[0021] If it calcinates after making the raw raw material used as the same cordierite into the shape of a slurry and applying it to the periphery wall 3 of a ceramic honeycomb structure object taking advantage of such cordierite crystal characteristics, as shown in drawing_1 and drawing_2, since orientation of the kaolin of the periphery wall 3 which applied the slurry has not been carried out, the coefficient of thermal expansion of this part becomes abbreviation 2x10-6/degree C. the combination of the raw material which will furthermore serve as cordierite if this coefficient of thermal expansion is calcinated, and the other raw material -- about 1 -- if it is a value beyond x10-6/degree C, it can adjust and can adjust suitably from relation with the coefficient of thermal expansion of the cellular structure and the inside septum section 5. [0022] in addition, what is the same as that of the raw raw material of the matter which will become cordierite if the raw material of the shape of a slurry applied in order to form the periphery wall 3 is calcinated, i.e., a ceramic honeycomb structure object, -- it is -- good -- or -- other than this. That is, since an alumina, silicon nitride, titanic-acid aluminum, a mullite, etc. can be suitably chosen from the matter which becomes these if it calcinates, and a slurry-like raw material can be prepared combining these, the coefficient of thermal expansion of the periphery wall 3 can be adjusted to a moderate value from relation with the coefficient of thermal expansion of the inside septum section 5.

[0023] Although the raw material particle is only located in a line in the phase which carried out extrusion molding of the raw raw material of cordierite to the shape of a honeycomb, when temperature rises and burning temperature is reached, cordierite generates, and crystals fuse and are united. And in the subsequent cooling process, the periphery wall 3 with a large coefficient of thermal expansion will be in the condition of having been shrunken more greatly than the inside septum section 5 with a small coefficient of thermal expansion, namely, the compression effectiveness has been acquired from the outside by the ceramic honeycomb structure object of this invention.

[0024] Moreover, although cordierite is preferably applied in view of the low-fever expansibility as an ingredient which constitutes a ceramic honeycomb structure object as described above, it is not restricted to it but other raw materials, such as an alumina, can also be used according to an application.

[0025] A ceramic honeycomb structure object is attached in a motor exhaust purge, and when it flows rapidly, a temperature gradient produces hot exhaust gas in a core and the periphery section, and it will be in the condition that the thermal shock was added. Although the center section of the ceramic honeycomb structure object tends to get hot at this time and it is going to expand, the periphery section cannot expand because of ordinary temperature, but internal pressure is added, and a tension load joins an outer wall. Generally, the ceramics results in destruction, when the tension load in the periphery section resulting from temperature distribution exceeds the disruptive strength of a ceramic honeycomb structure object to a tension load to a compressive load since it is comparatively weak although it is strong, on the other hand, the ceramic honeycomb structure object which gave specific reinforcement to the periphery wall 3 by this invention -- setting -- the coefficient of thermal expansion of the periphery wall 3 -- the coefficient of thermal expansion of the direction of a path of the inside septum section 5 -- comparing -- large -- getting it blocked -- the periphery wall 3 is in a compression condition, and is in the condition which required stress toward the inside septum section 5. Namely, since a tension load is applied only after a larger tension load than this stress is added, since a generating tension load becomes weak as compared with the periphery wall of the usual ceramic honeycomb structure object, thermal shock reinforcement becomes high, and, as for a periphery wall 3 of a compression condition like this invention, destruction stops being able to happen



easily.

[0026] Furthermore, 0.1mm or less and the number of cels can apply [the thickness of a septum] this invention preferably to the ceramic honeycomb structure object of the thin wall which 62 or more pieces/square centimeter or a numerical aperture calls 86% or more, and bulk density calls three or less 0.26 g/cm. Moreover, although the septum near a periphery wall deforms more often in case the ceramic honeycomb structure object of such a thin wall is manufactured, to the ceramic honeycomb structure object which deformed, grinding of the part for a variant part can be carried out, it can be removed, and the periphery wall excellent in thermal shock reinforcement can newly be formed. It is possible to also expect improvement in the manufacture yield by this, while the surface area per unit volume is large and manufacture of the ceramic honeycomb structure object equipped with the reinforcement which can be equal to practical use is possible.

[0027]

[Example] Hereafter, the concrete operation result of this invention is explained.

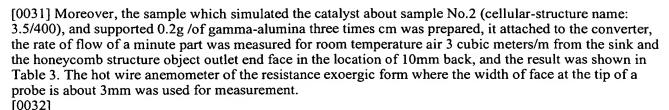
(Examples 1-5, examples 1-10 of a comparison) the raw raw material which will serve as cordierite if it calcinates -- extrusion molding, the class (sample No.1-7) which is calcinated and outer-diameter phi106mm, the overall length of 114mm, and the thickness of a septum show in Table 1, and the number of cels -- 0.25mm in thickness of 62 pieces/square centimeter and a periphery wall, it came out and produced 30 various kinds at a time a certain cordierite honeycomb structure object. Among these, as shown in drawing 1 (a) and (b) to ten pieces each, after applying so that the same raw material may be made into the shape of a slurry and it may become about 1.25mm in thickness on a periphery wall, it calcinated and considered as "example 1" - "an example 5." Other ten pieces consider as "example 1 of comparison" - "the example 5 of a comparison", without processing anything, and the approach currently indicated in JP,57-99340,A in the ten remaining pieces is followed. The 30mm part was made to pass the solution containing 10 % of the weight of alpha-aluminas from a periphery wall, excessive liquid was blown away by the compressed air, the 15mm part was again passed from the periphery wall after desiccation, and it calcinated after desiccation, and considered as "example 6 of comparison" - "the example 10 of a comparison."

[Table 1]

14010					
試料No.	セル構造呼称	隔壁厚さ	セル数	開口率	嵩密度
p-41-1110.	ことが対因けずい	mm	個/cm²	%	g/cm^3
1	3/400	0.076	62	88	0. 21
2	3.5/400	0. 089	62	87	0. 24
3	4/400	0. 102	62	85	0. 27
4	5/400	0. 127	62	81	0.33
5	7/400	0. 170	62	75	0.43
6	2.5/900	0.064	140	86	0. 26
7	2/1200	0. 051	186	87	0. 24

[0029] The ceramic mat was wound around the periphery of the three above-mentioned kinds of cordierite honeycomb structure objects, and it pushed into the can, and the cone was attached, the converter was created, and the sink spalling test was carried out for the combustion gas of a liquefied petroleum gas to the converter. When the temperature of combustion gas was measured from a honeycomb front end side in the location ahead of 10mm, 800 degrees C and a quantity of gas flow made it 1 cycle to pass room temperature air for 5 minutes a sink and after that for 5 minutes by 3Nm3/min, took it out after 10 cycles, and checked the existence of a crack. The above-mentioned actuation was repeated until it raised the temperature of 50-degree-C combustion gas and the crack occurred similarly, when there was no crack, and it examined five pieces at a time respectively. The result was shown in Table 2. Moreover, the sample with a die length of 50mm was started from the 3.5mm right-triangle cross section and the center section in 3.5mm angle square cross section so that a periphery wall might serve as an oblique side, and it measured two coefficients of thermal expansion at a time respectively, and the result was shown in Table 2.

[0030] In addition, the tip of the cone of a converter was connected to the blower in advance of the spalling test, the differential pressure before and behind the honeycomb structure object when passing room temperature air 6 cubic meters/m (pressure loss) was measured, and the result was shown in Table 2. Since the honeycomb part was completely the same as "examples 1-5" and "the examples 1-5 of a comparison" was the same pressure loss at this time, the trial was omitted except sample No.1 (cellular-structure name: 3/400).



[Table 2]

試料No.		種類	熱衝擊試験	熟胶组	長係数(10⁻⁶	'/°C)	圧力損失
PAPINO.	セル構造呼称	実施例又は比較例	(℃) *2	外周壁部	中間部 *1	中央部	(mmAq)
		実施例1	900	- "	-	-	586 (100%)
1	3/400	比較例1	830	_	-	_	588 (100%)
		比較例6	790	-	-		639 (109%)
		実施例2	930	1.83, 1.81	0. 40, 0. 46	0. 40, 0. 46	609 (100%)
2	3. 5/400	比較例2	870	0. 33, 0. 46	0. 35, 0. 46	0. 35, 0. 46	-
		比較例7	820	1. 80, 1. 85	1. 29, 1. 33	0. 35, 0. 46	660 (108%)
		実施例3	890	-	-	-	633 (100%)
3	4/400	比較例3	860	-	-	-	-
		比較例8	830	-	-	-	691 (109%)
		実施例4	890	-	-	-	685 (100%)
4	5/400	比較例4	870	~	-	-	-
		比較例9	860	-	-	-	753 (109%)
		実施例5	880	1. 68, 1. 70	0. 42, 0. 44	0. 41, 0. 45	786 (100%)
5	7/400	比較例5	870	0. 42, 0. 45	0. 40, 0. 44	0. 39, 0. 43	-
		比較例10	860	1. 77, 1. 79	1. 53, 1. 58	0. 37, 0. 43	882 (111%)

(注) *1. 中間部:外周から15~30㎜の範囲

*2. 5個試料の破壞平均値

[0033]

Table 3									
試料No.	種類		種類 流速、m/s						
ρυφοριίο.	セル構造呼称	セル構造呼称 実施例又は比較例		50mm	40mm	30mm	20mm	10mm	0mm(中心)
2	3. 5/400	実施例 1		10.8	12. 4	19.5	26.6	30. 8	32. 0
	3. 5/400	比較例 2		1.7	1. 7	3.8	8. 1	41.0	54. 3

[0034] (An example 6, example 11 of a comparison) When calcinated, the same raw raw material used as cordierite was used and calcinated [fabricated and], and 20 cordierite honeycomb structure objects of 2 were produced 0.05mm in the overall length of 114mm, and thickness of a septum, and 186 cel numbers/cm. After applying so that grinding of the ten pieces may be carried out among those so that outer-diameter phi118mm after baking may be set to outer-diameter phi105mm with the grinding machine of a diamond grinding stone as shown in drawing 2 (a) and (b), the same raw raw material may be made into the shape of a slurry and a periphery wall may be formed, it calcinated again and considered as the outer-diameter phi106mm "example 6." Since the periphery section septum after grinding had become the shape of a gear tooth of a comb, the thickness of the periphery wall at this time was not uniform, and it was about 1.7mm in average. The ten remaining pieces were made into "the example 11 of a comparison." At this time, outer-diameter phi106mm and periphery wall thickness were 0.2mm. It performed the above, a spalling test, and measurement of a coefficient of thermal expansion at a time about seven pieces respectively, and the result was shown in Table 4.

[0035]

[Table 4]



種類	熱衝撃試験 (℃)		熱膨張係数(10			°C)
作品分具	破壞平均值	範囲	外周:	遊部	中央	部
実施例6	880	850~900	1.60、	1.67	0.38、	0.44
比較例11	810	750~850	0.35、	0.41	0.35、	0.43

[0036] Moreover, water pressure was gradually raised until it applied the aluminum plate to two kinds of cordierite honeycomb structure objects, said example 6 and the example 11 of a comparison, and each end face through the urethane sheet of about 0.5mm thickness, and it carried out package seal of the side face by the tube with a thickness of about 0.5mm, and it put into the water pressure container and the noise of crack formation carried out, and the sample was made to destroy. The pressure at this time was shown in Table 5. In addition, the sample offering number is three pieces at a time respectively.

[Table 5]

265-W75	外圧強度試験	食 (MPa)
種類	破壞平均值 範	
実施例6	1. 21	1.03~1.52
比較例11	0. 55	0.45~0.62

[0038] (Consideration) Any example of this invention was able to show the dominance value in the spalling test and the external pressure strength test as compared with the example of a comparison, and was able to check the effectiveness which was excellent in this invention so that clearly from the above result. [0039]

[Effect of the Invention] As explained above, without making pressure loss increase, the ceramic honeycomb structure object which gave specific reinforcement to the periphery wall by this invention does not centralize the flow of gas in the center unusually, and its thermal shock reinforcement improves. Moreover, a septum is thin, and it is useful, in case the product which was excellent in thermal shock reinforcement similarly can be offered and it is used for a motor exhaust purge with a comparatively severe service condition etc. also about a ceramic honeycomb structure object with the large surface area per unit volume.

[Translation done.]

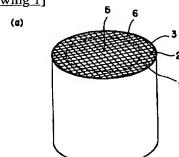
* NOTICES *

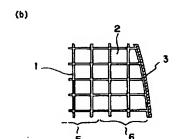
JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

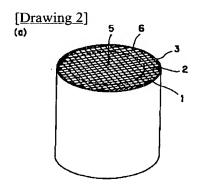
- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

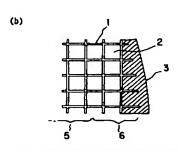
DRAWINGS

[Drawing 1]









DRAWINGS

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-261428

(P2001-261428A)

(43)公開日 平成13年9月26日(2001.9.26)

(51) Int.Cl.7		識別記号	FΙ	,	テーマコート*(参考)
C 0 4 B	35/00		B 0 1 J 35/02	K	4G030
B01J	35/02		35/04	301F	4G069
	35/04	301		301K	
				301P	
			C 0 4 B 35/00	Н	
			審査請求 未請求	請求項の数6 (DL (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-70250(P2000-70250)

(22) 出願日 平成12年3月14日(2000.3.14)

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72)発明者 池島 幸一

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本母子株式会社内

(74)代理人 100088616

弁理士 渡邉 一平

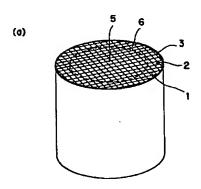
最終頁に続く

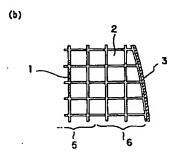
(54) 【発明の名称】 セラミックハニカム構造体

(57)【要約】

【課題】 セラミックハニカム構造体の外周壁部を補強 加工し、ハニカム構造体外周隔壁部のガスの流れを阻害 せず、また、その熱衝撃強度を有利に高めたセラミック ハニカム構造体を提供する。

【解決手段】 隔壁1で囲まれた貫通孔を多数有するセラミックハニカム構造体であって、セラミックハニカム構造体における外周壁部3の熱膨張係数が、セラミックハニカム構造体における内側隔壁部5の径方向の熱膨張係数より大きく、外周壁部3から内側隔壁部5に応力がかかった状態である。





1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 隔壁で囲まれた貫通孔を多数有するセラ. ミックハニカム構造体であって、該セラミックハニカム 構造体における外周壁部の熱膨張係数が、該セラミック ハニカム構造体における内側隔壁部の径方向の熱膨張係 数より大きく、該外周壁部から内側隔壁部に応力がかか った状態としたことを特徴とするセラミックハニカム構 造体。

【請求項2】 該セラミックハニカム構造体の外周壁部 の材料が、該セラミックハニカム構造体と同一材料また 10 は異なった材料である請求項1記載のセラミックハニカ ム構造体。

【請求項3】 該セラミックハニカム構造体の隔壁の厚 さが0.1mm未満、あるいは、セル数が62個/平方 センチメートル以上であることを特徴とする請求項1記 載のセラミックハニカム構造体。

【請求項4】 該セラミックハニカム構造体の外周壁部 が、内側隔壁部より厚いことを特徴とする請求項1記載 のセラミックハニカム構造体。

【請求項5】 該セラミックハニカム構造体の開口率が 86%以上であることを特徴とする請求項1記載のセラ ミックハニカム構造体。

【請求項6】 該セラミックハニカム構造体の嵩密度が 0. 26g/cm³以下であることを特徴とする請求項 1記載のセラミックハニカム構造体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】 本発明は外周加工されたセ ラミックハニカム構造体に係り、さらに詳しくは、セラ ミックハニカム構造体の外周壁部を補強加工し、該ハニ 30 カム構造体外周部隔壁のガスの流れを阻害せず、また、 その熱衝撃強度を有利に高めたセラミックハニカム構造 体に関する。

[0002]

【従来の技術】 セラミックハニカム構造体は、軽量で ガスの通過抵抗が小さいことから、自動車排気ガス浄化 用触媒の基体として広く使われている。セルの形状につ いては、成形用口金の製作のし易さ、機械的強度の高さ から、四角セルが、材質については、熱膨張係数が小さ いために耐熱衝撃強度が高くなるコージェライト材質 が、また成形方法については、大量生産が可能な押出成 形方法が一般的に用いられている。近年、自動車排気ガ スの浄化性能向上の必要性から触媒の高性能化が望まれ ており、軽量、且つ髙表面積を有するセラミックハニカ ム構造体の製造が望まれている。

【0003】 しかしながら、隔壁の厚さが0.1mm 以下、かつ、セル数が62個/平方センチメートル以 上、もしくは開口率が86%以上、あるいは嵩密度が 0.26g/cm³以下であるセラミックハニカム構造 体を製造することは一般に困難であり、主に押出成形の 50

段階で外周壁部付近の隔壁が変形してしまい、外周から の圧力や熱衝撃により、容易に破壊されてしまう。従っ て、自動車排気ガス浄化用部品としての実用性や耐久性 が無くなるといった問題点を有している。

[0004] 特開昭57-99340号公報において は、中心から外側面に向かって順次熱膨張係数を大きく した、セラミックハニカム構造体が開示されている。し かしながら、内側隔壁部の熱膨張係数を大きくすると、 弱い熱衝撃でも破壊されてしまうといった難点がある。 [0005] また、特開昭57-99340号公報に おいては、セラミックハニカム構造体の隔壁に、シリカ やアルミナを始めとするセラミック材料を塗布する方法 が開示されている。しかしながら、この方法によれば、 外周部隔壁に熱膨張係数を髙める材料を多く塗布するの で、外周部隔壁ほどセルの内径が小さくなり圧力損失も 増加する。したがって、外周部隔壁のガスの流れが非常 に少なくなると共に、触媒全体を有効に利用できなくな り、浄化性能も低下するといった問題点がある。

【0006】 なお、セラミックハニカム構造体に触媒 を担持する方法としては、まず比表面積の大きいャーア ルミナを水溶液にしてセラミックハニカム構造体上に担 持し、その上に貴金属触媒を担持する手法が一般的であ る。このとき、熱膨張係数を高めるシリカやアルミナの **どときセラミック材料が隔壁上に塗布してあると、その** 塗布量が多いほど吸水率が低下してしまい、均一に

ケー アルミナをセラミックハニカム構造体上に担持できず、 すなわち、触媒を均一に分散できないという問題が生ず

【0007】 さらに、特開昭56-129044号公 報においては、内側隔壁部の熱膨張係数が大きく、外周 部隔壁の被覆熱膨張が小さいセラミックハニカム構造体 が開示されている。しかしながら、現在広く自動車排気 ガス浄化用に実用化されているコージェライトハニカム 構造体は、押出成形により生原料を配向させることで、 構造体としての熱膨張係数を小さくし、熱衝撃強度を高 める技術を利用して製造している。従って、押出成形を 経て作製したコージェライトより熱膨張係数が小さいセ ラミック材料は無く、少なくともコージェライトを主原 料とするハニカム構造体に対しては適用できない技術で 40 ある。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このよう な従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであ り、その目的とするところは、セラミックハニカム構造 体の外周壁部を補強加工し、該ハニカム構造体外周隔壁 部のガスの流れを阻害せず、また、その熱衝撃強度を有 利に高めたセラミックハニカム構造体を提供することに

[0009]

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明によ

れば、隔壁で囲まれた貫通孔を多数有するセラミックハ ニカム構造体であって、該セラミックハニカム構造体に おける外周壁部の熱膨張係数が、該セラミックハニカム 横造体における内側隔壁部の径方向の熱膨張係数より大 きく、該外周壁部から内側隔壁部に応力がかかった状態 としたことを特徴とするセラミックハニカム構造体が提 供される。

【0010】 本発明においては、該セラミックハニカ ム構造体の外周壁部の材料が、該セラミックハニカム構 造体と同一材料または異なった材料であることが好まし 10

【0011】 本発明においては、該セラミックハニカ ム構造体の隔壁の厚さが0.1mm未満、あるいは、セ ル数が62個/平方センチメートル以上であることが好 ましい。

【0012】 本発明においては、該セラミックハニカ ム構造体の外周壁部が、内側隔壁部より厚いことが好ま

【0013】 また、本発明においては、該セラミック ハニカム構造体の開口率が86%以上であることが好ま 20

【0014】 また、本発明においては、該セラミック ハニカム構造体の嵩密度が0.26g/cm³以下であ ることが好ましい。

[0015]

【発明の実施の形態】 以下、本発明を図面に示す実施 形態に基づき詳しく説明するが、本発明はとれらの実施 形態に限定されるものではない。

【0016】 図1は本発明において、外周壁部を補強 加工したセラミックハニカム構造体の一実施例を説明す る概略図、図2は本発明において、外周壁部を研削除去 後に補強加工したセラミックハニカム構造体の一実施例 を説明する概略図であり、各々(a)は全体斜視図、

(b) は補強加工された外周壁部周辺の拡大図である。 [0017] 図1(a)及び(b)に示すように、本 発明では、隔壁1で囲まれた貫通孔(セル2)を多数有 するセラミックハニカム構造体であって、その外周壁部 3の熱膨張係数が、セラミックハニカム構造体の内側隔 壁部5の径方向の熱膨張係数より大きくなるようにし、 ているものである。

【0018】 とのような構成のセラミックハニカム構 造体は、まず、隔壁1で囲まれた貫通孔(セル2)を多 数有するセラミックハニカム構造体を準備した後、該セ ラミックハニカム構造体の外周部に焼成するとコージェ ライトとなる生原料をスラリー状にして塗布し、外周壁 部3を形成する。次いで焼成することにより、セラミッ クハニカム構造体の外周壁部3の熱膨張係数が、同セラ ミックハニカム構造体の内側隔壁部5の径方向の熱膨張 係数より大きくなるようにし、外周壁部3から内側隔壁 50 冷却過程において、熱膨張係数の大きい外周壁部3は熱

部5に応力をかけた状態とすることができる。

【0019】 また、図2(a)及び(b)に示すよう に、隔壁1によって仕切られたセル2を有するセラミッ クハニカム構造体の外周隔壁部6を研削して除去した 後、焼成するとコージェライトとなる生原料をスラリー 状にして外周壁部3を形成するように塗布後焼成すると とにより、セラミックハニカム構造体の外周壁部3の熱 膨張係数が、同セラミックハニカム構造体の内側隔壁部 5の径方向の熱膨張係数より大きくなるようにし、外周 壁部3から内側隔壁部5に応力をかけた状態とすること ができる。

【0020】 以下、本発明の基本原理、作用を説明す る。ハニカム構造体の一般的原料である、コージェライ トの生原料を押出してハニカム構造体に成形すると、六 角板状結晶であるカオリンは幅の狭いスリットを通過す る際に隔壁1の面に沿って配向する。その後の焼成過程 において、カオリン結晶に対して直角に、六角柱状のコ ージェライト結晶が生成される。コージェライト結晶の 熱膨張係数は方向によって異なり、径方向が+2.9× 10-6/℃、長さ方向が-1.1×10-6/℃であるた め、生原料を押出成形・焼成したハニカム構造体の熱膨 張係数は、貫通孔方向および径方向が+2.9と-1. 1が合成された値(実際には、約0.6×10⁻⁶/℃) に、隔壁厚さ方向が+2.9×10-6/℃になる。

【0021】 とのようなコージェライト結晶の特性を 生かし、図1及び図2に示すように、セラミックハニカ ム構造体の外周壁部3に、同じコージェライトとなる生 原料をスラリー状にして塗布した後焼成を行うと、スラ リーを塗布した外周壁部3のカオリンは配向していない 30 ために、この部分の熱膨張係数は約2×10⁻⁶/℃とな る。さらにこの熱膨張係数は、焼成するとコージェライ トとなる原料とそれ以外の原料の組み合わせにより、約 1×10⁻¹/℃以上の値ならば調整可能であり、セル構 造および内側隔壁部5の熱膨張係数との関係から適宜調 整することができる。

【0022】 なお、外周壁部3を形成するために塗布 するスラリー状の原料は、焼成するとコージェライトに なる物質、すなわちセラミックハニカム構造体の生原料 と同一のもので良く、またはそれ以外でも良い。すなわ 該外周壁部3から内側隔壁部5に応力をかけた状態とし 40 ち、アルミナ、窒化珪素、チタン酸アルミ、ムライト等 または焼成するとこれらになる物質から適宜選択するこ とができ、これらを組み合わせてスラリー状の原料を調 製することができるため、内側隔壁部5の熱膨張係数と の関係から外周壁部3の熱膨張係数を、適度な値に調整 するととができる。

> 【0023】 コージェライトの生原料をハニカム状に 押出成形した段階では原料粒子が並んでいるだけである が、温度が上昇し焼成温度に達するとコージェライトが 生成し結晶同士が溶融して一体となる。そしてその後の

膨張係数が小さい内側隔壁部5より大きく縮んだ状態と なり、すなわち本発明のセラミックハニカム構造体は外 側から圧縮効果が得られた状態になっている。

【0024】 また、セラミックハニカム構造体を構成 する材料としては、上記したように、コージェライトが その低熱膨張性に鑑みて好ましく適用されるが、それに 限られず、用途に応じてアルミナ等の他の原料を使用す ることもできる。

【0025】 セラミックハニカム構造体を自動車排気 ガス浄化装置に取り付け、熱い排気ガスを急激に流入し た場合、中心部と外周部に温度差が生じ、熱衝撃が加わ った状態となる。とのとき、セラミックハニカム構造体 の中央部は熱くなり膨張しようとするが、外周部は常温 のため膨張できず、内圧が加わり外壁に引張荷重が加わ る。セラミックスは一般に圧縮荷重に対しては強いが、 引張荷重に対しては比較的弱いため、温度分布に起因し た外周部での引張荷重が、セラミックハニカム構造体の 破壊強度を越えるような場合に破壊にいたる。これに対 し、本発明による外周壁部3に特定の補強を施したセラ ミックハニカム構造体においては、外周壁部3の熱膨張 20 係数は内側隔壁部5の径方向の熱膨張係数に比して大き く、つまりは外周壁部3は圧縮状態であり、内側隔壁部 5に向かって応力がかかった状態である。すなわち、こ の応力より大きい引張荷重が加わってはじめて引張荷重 がかかるため、本発明のような圧縮状態の外周壁部3 は、通常のセラミックハニカム構造体の外周壁部と比較 すると、発生引張荷重が弱くなるために熱衝撃強度が高 くなり、また破壊が起こりにくくなる。

【0026】 さらに、本発明は、隔壁の厚さが0.1 mm以下、かつ、セル数が62個/平方センチメートル 30 以上、もしくは開口率が86%以上、あるいは嵩密度が 0. 26g/cm¹以下という薄壁のセラミックハニカ *

* ム構造体に対して、好ましく適用することができる。ま た、このような薄壁のセラミックハニカム構造体を製造 する際、外周壁部付近の隔壁が変形することが多くなる が、変形したセラミックハニカム構造体に対して、変形 部分を研削して除去し、熱衝撃強度に優れた外周壁部を 新たに形成することができる。これにより、単位体積当 りの表面積が広く、且つ、実用に耐えうる強度を備えた セラミックハニカム構造体の製造が可能であると共に、 製造歩留まりの向上も見込むことが可能である。

[0027]

【実施例】 以下、本発明の具体的な実施結果を説明す

(実施例1~5、比較例1~10)焼成するとコージェ ライトとなる生原料を押出成形、焼成して、外径 φ 1 0 6mm, 全長114mm、隔壁の厚さが表1に示す種類 (試料No. 1~7)、セル数62個/平方センチメー トル、外周壁部の厚さ0.25mm、であるコージェラ イトハニカム構造体を各種類30個ずつ作製した。この 内各10個に対し、図1(a)及び(b)に示すよう に、同じ原料をスラリー状にし、外周壁部の上に厚さ約・ 1.25mmとなるように塗布した後、焼成して「実施 例1」~「実施例5」とした。他の10個は何も処理を せずに「比較例1」~「比較例5」とし、残りの10個 を特開昭57-99340号公報において開示されてい る方法に従い、α-アルミナ10重量%を含む溶液を外 周壁部より30mmの部分に通過させ、圧縮空気で余分 な液を吹き飛ばし、乾燥後に再度外周壁部から15mm の部分に通過させ、乾燥後に焼成して「比較例6」~ 「比較例10」とした。

[0028]

【表1】

試料No.	セル構造呼称	隔壁厚さ	セル数	開口率	嵩密度
PLATING.	ヒル併垣呼か	mm	個/cm²	%	g/cm ³
1	3/400	0.076	62	88	0. 21
2	3. 5/400	0.089	62	87	0. 24
3	4/400	0.102	62	85	0. 27
4	5/400	0. 127	62	81	0. 33
5	7/400	0.170	62	75	0. 43
6	2. 5/900	0.064	140	86	0. 26
7	2/1200	0. 051	186	87	0. 24

【0029】 上記3種類のコージェライトハニカム構 造体の外周にセラミックマットを巻き、キャンに押し込 み、コーンを付けてコンバーターを作成し、コンバータ ーにプロパンガスの燃焼ガスを流し熱衝撃試験を実施し た。燃焼ガスの温度はハニカム前端面から10mm前方 の位置で測定したとき800℃、ガス流量は3Nm³/m inで5分間流し、その後室温空気を5分間流すことを 1サイクルとし、10サイクル後取り出し、クラックの 有無を確認した。クラックがなければ50℃燃焼ガスの 50 の室温空気を流したときのハニカム構造体前後の圧力差

温度を上げ同様にクラックが発生するまで上記操作を繰 り返し、各々5個ずつ試験を行った。その結果を表2に 示した。また、外周壁部が斜辺となるように3.5mm の直角三角形断面と、中央部から3.5mm角正方形断 面で長さ50mmの試料を切り出し、各々2個ずつ熱膨 張係数を測定し、結果を表2に示した。

【0030】 なお、熱衝撃試験に先立ちコンバーター のコーンの先端を送風機に接続し、毎分6立方メートル

(圧力損失)を測定し、結果を表2に示した。このと き、「比較例1~5」は「実施例1~5」とハニカム部 分は全く同じであるため同一の圧力損失であるので、試 料No.1 (セル構造呼称:3/400)以外は試験を 省略した。

【0031】 また、試料No. 2(セル構造呼称: 3 5 / 4 0 0) なついて触媒を模擬してァーアルミナ * ーターに組み付け毎分3立方メートルの室温空気を流 し、ハニカム構造体出口端面から10mm後方の位置で 微小部分の流速を測定し、結果を表3に示した。測定に はプローブの先端の幅が約3mmの抵抗発熱形の熱線流 速計を用いた。

[0032] 【表2】

			\Box		番類	教術教計器	Т
を0	. 2	g	/ c n	ı'担护	寺したサンプルを準備し、 	コンバ *	
э.	0/	4	001	ر ۲۰	いるに対象を包装してイース	10 ~ 1	

- 12 PSt 4-9		種類	熱衝擊試験	熟趣	民係数(10⁻⁶	/°C)	圧力損失
試料No.	セル構造呼称	実施例又は比較例	(℃) *2	外周壁部	中間部 *1	中央部	(mAq)
		実施例1	900	-	-	-	586 (100%
1	3/400	比較例1	830	-	-	-	588 (100%
		比較例6	790	-	-	-	639 (109%
		実施例2	930	1. 83, 1. 81	0. 40, 0. 46	0. 40, 0. 46	609 (1009
2	3. 5/400	比較例2	870	0. 33, 0. 46	0. 35, 0. 46	0. 35, 0. 46	ţ
		比較例7	820	1. 80, 1. 85	1. 29, 1. 33	0. 35, 0. 46	660 (1089
		実施例3	890	-	-	-	633 (1009
3	4/400	比較例3	860	-	-	-	•
		比較例8	830	-	-	-	691 (1099
		実施例4	890	-	-	-	685 (1009
4	5/400	比較例4	870	-	1	-	1
		比較例9	860	-	-	-	753 (1099
		実施例5	880	1. 68, 1. 70	0. 42, 0. 44	0. 41, 0. 45	786 (1009
5	7/400	比較例5	870	0. 42, 0. 45	0. 40, 0. 44	0.39, 0.43	-
		比較例10	860	1. 77, 1. 79	1. 53, 1. 58	0. 37, 0. 43	882 (1119

(注) *1. 中間部:外周から15~30㎜の範囲

*2. 5個試料の破壊平均値

[0033]

※ ※【表3】

5-14C st	種類 セル構造呼称 実施例又は比較例		稚類 流速、m/s						
試料No.			位置	50mm	40mm	30mm	20mm	10mm	0mm(中心)
	2.5/400	実施例1		10.8	12. 4	19.5	26. 6	30. 8	32. 0
2	3. 5/400	比較例2		1.7	1.7	3.8	8. 1	41.0	54. 3

【0034】(実施例6、比較例11)焼成するとコー ジェライトとなる同一の生原料を用い成形、焼成して、 全長114mm、隔壁の厚さ0.05mm、セル数18 40 はなく、平均約1.7mmであった。残りの10個を 6個/cm²のコージェライトハニカム構造体を20個 作製した。そのうち10個を、図2(a)及び(b) に 示すように焼成後の外径 φ 1 1 8 mm をダイアモンド砥 石の研削機で外径ゆ105mmとなるように研削し、同 一の生原料をスラリー状にして外周壁部を形成するよう に塗布した後、再度焼成して外径 φ 1 0 6 m m の 「実施

例6」とした。このときの外周壁部の厚さは、研削後の 外周部隔壁が櫛の歯状になっていることもあって均一で 「比較例11」とした。このとき外径の106mm、外 周壁部厚さは0.2mmであった。各々7個ずつについ て前記、熱衝撃試験、及び熱膨張係数の測定を行い、そ の結果を表4に示した。

[0035]

【表4】

熟膨張係数 (10-6/℃) 種類 外周壁部 破壞平均值 範囲 中央部 850~900 1.60, 1.67 0.38, 0.44 実施例6 880 比較例11 810 750~850 0.35, 0.41 0.35, 0.43

【0036】 また、前記実施例6、及び比較例11 の、2種類のコージェライトハニカム構造体、個々の端 面に約0.5mm厚さのウレタンシートを介してアルミ 板を当て、側面を厚さ約0.5mmのチューブで包み密 げ、試料を破壊させた。この時の圧力を表5に示した。 なお、供試個数は各々3個ずつである。

9

[0037]

【表5】

546 W55	外圧強度試	険 (MPa)
種類	破壞平均值 範 囲	
実施例6	1. 21	1.03~1.52
比較例11	0. 55	0.45~0.62

【0038】(考察)以上の結果から明らかなように、 本発明のいずれの実施例も、比較例に比して熱衝撃試験 及び外圧強度試験において優位な値を示し、本発明の優 れた効果を確認することができた。

[0039]

【発明の効果】 以上説明したように、本発明による外*

* 周壁部に特定の補強を施したセラミックハニカム構造体 は、圧力損失を増加させることなく、またガスの流れを 中央に異常に集中させることのない、且つ、熱衝撃強度 が向上したものである。また、隔壁が薄く、単位体積当 封し、水圧容器に入れ破壊音がするまで徐々に水圧を上 10 りの表面積の広いセラミックハニカム構造体について も、同様に熱衝撃強度に優れた製品を提供することがで き、比較的使用条件の厳しい、自動車排気ガス浄化装置 等に使用する際に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明において、外周壁部をスラリー状生原 料で補強加工したセラミックハニカム構造体の一実施例 を説明する概略図であり、(a)は全体斜視図、(b) は補強加工された外周壁部周辺の拡大図である。

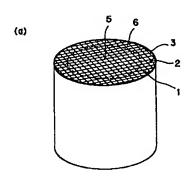
【図2】 本発明において、外周部隔壁及び外周壁部を 20 研削除去後に、スラリー状生原料で補強加工したセラミ ックハニカム構造体の一実施例を示すもので、(a)は 全体斜視図、(b)は補強加工された外周壁部周辺の拡 大図である。

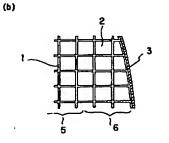
【符号の説明】

(a)

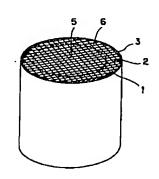
1…隔壁、2…セル、3…外周壁部、5…内側隔壁部、 6…外周隔壁部。

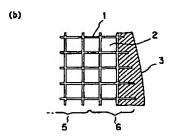
【図1】





【図2】





フロントページの続き

F ターム (参考) 4G030 AA07 AA27 AA36 AA37 AA52 BA34 CA10 GA07 GA21 HA04 HA18 4G069 AA01 AA11 BA13A BA13B CA02 CA03 EA19 EA25 EA26 EB10 EB12X EB12Y EB16X EB16Y EC21X EC21Y ED03 ED06

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.